

STRONTIUM ALUMINATE LUMINOUS BODY HAVING HIGH BRIGHTNESS

Publication number: JP2000063823
Publication date: 2000-02-29
Inventor: BAKU HEIBON; SUMIDA YUKIO
Applicant: RIIDO KK
Classification:
- international: **C09K11/64; C09K11/64; (IPC1-7): C09K11/64**
- european:
Application number: JP19980247814 19980818
Priority number(s): JP19980247814 19980818

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000063823

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a strontium aluminate luminous body which shows a rich multi-color property and a greatly improved, chemically stable high-brightness and long-afterglow.
SOLUTION: A luminous body having a high brightness contains a strontium aluminate mother crystal belonging to the monoclinic system or the orthorhombic system which generally has the formula: $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ or $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (wherein m and k are each a value within the range of $0 \leq m \leq 0.1$, $0 < k < 0.1$).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-63823
(P2000-63823A)

(43) 公開日 平成12年 2 月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 K 11/64	C P M	C 0 9 K 11/64	C P M 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-247814

(22) 出願日 平成10年 8 月18日 (1998. 8. 18)

(71) 出願人 591107403

株式会社リード

神奈川県横浜市港北区新横浜 2 丁目18番13号

(72) 発明者 莫 平 凡

宮城県仙台市青葉区柏木 3 - 6 - 4 B - 108

(72) 発明者 隅 田 幸 雄

宮城県亶理郡亶理町吉田字中原55-520

(74) 代理人 100072453

弁理士 林 宏 (外 1 名)

Fターム (参考) 4H001 XA08 XA13 XA38 YA63

(54) 【発明の名称】 高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体

(57) 【要約】

【課題】 多色性に富み、化学的に安定な高輝度長残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体を提供する。

【解決手段】 一般的に、組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 、または $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (但し、 m 及び k は、 $0 \leq m \leq 0.1$, $0 < k \leq 0.1$ の範囲の数値) で表わされる単斜晶もしくは斜方晶系に属するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含む高輝度蓄光体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ で表わされる単斜晶系のアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項2】組成式が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ で表わされる斜方晶系のアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項3】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 m は、 $0 < m < 0.03$ の範囲を満足する数値。）で表わされる単斜晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項4】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 m は、 $0.05 < m \leq 0.1$ の範囲を満足する数値。）で表わされる斜方晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項5】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 m 、 k は、それぞれ下記の範囲を満足する数値からなる。

$$0 < m \leq 0.1$$

$$0 < k \leq 0.1 \quad)$$

で表わされる単斜晶系および斜方晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度長残光性の新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体に関するものであり、更に詳しくは、耐候性に優れ、屋内や屋外、さらには水中などの暗所において、電子線などの高速度粒子エネルギー、X線、紫外線又は可視光、あるいはそれらの複数による励起によって、高輝度かつ長寿命の残光性を有し、特に輝度と残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】蛍光体とは、粒子エネルギー、X線、光など、何らかの外部刺激によって励起され、発光するものを指すが、励起を停止した後も引き続き発光を持続することができる残光性（長寿命）の蛍光体を、ここでは「蓄光体」と呼ぶ。こうした蓄光体においては、省エネルギーや新エネルギーなどの観点から興味が持たれ、また表示の多様化や高機能化に伴って、多色化や高輝度化が図られているが、さらに実用的には耐候性、化学的安定性などが強く求められている。

【0003】無機蓄光体として、これまでに硫化物系とストロンチウムアルミン酸塩などの酸化物系の蛍光体が報告されている。硫化物系蛍光体には、例えば、青色発光の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ 蛍光体、黄緑色発光の $\text{ZnS}:\text{Cu}^{3+}$ 蛍光体、赤色発光の $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{C}$

u蛍光体などが知られている。

【0004】Biを賦活した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$ 蛍光体は、化学的安定性に乏しいことから、合成における再現性が低く、輝度及び残光特性も十分でないため実用化されるに至っていない。また、Cuを賦活した $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 蛍光体は、毒性物質であるCdを含んでおり、かつ輝度及び残光特性も不十分であることから、現在ではほとんど使用されていない。一方、Cuを賦活したZnS蛍光体は、空气中（特に高湿度）で紫外線により容易に分解し、黒化するなどの問題点はあるが、安価である利点を活かして、現在時計の文字盤や避難誘導標識などとして屋内で使用されている。

【0005】一方、酸化物系蛍光体としては、例えば、ユウロピウムで賦活された化学式 AAI_2O_4 （ここで、Aはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる。）で表わされるカリカスミ石類縁構造のアルカリ土類アルミン酸塩がある。また、これが残光性を示すことが、既にJournal of Electrochemical Society, 118巻6号930頁（1971年）において開示されている。ついで、日本特許第2,543,825号（1996年10月16日）には、 AAI_2O_4 で表わされる同形のジスプロシウムを添加した残光性酸化物発光体が表示されており、さらに高輝度となることが報告されている。

【0006】発光スクリーン用蛍光体の開発を目的として、特開昭58-213080号（1983年）では、化学式 $\text{A}_{1-m}\text{Eu}_m\text{Al}_q\text{O}_{1.5q+1}$ （式中のAは、ストロンチウムもしくは最大25モル%のカルシウムで置換したストロンチウム、 m 及び q は、 $0.00 \leq m \leq 0.1$ 及び $2 \leq q \leq 5$ の範囲の数値）に相当する組成のアルミン酸塩蛍光体の存在が開示されており、これは斜方晶系（単位格子： $a=24.75 \text{ \AA}$, $b=4.88 \text{ \AA}$, $c=8.47 \text{ \AA}$ ）からなる結晶相である。この蛍光体は、発光輝度の改善を目的として開発されたものであり、蛍光寿命のデータから判断すると、実用上の残光性は不十分なものである。

【0007】また、Smetsらの学術論文、Journal of Electrochemical Society, 136巻、7号、2119-2123頁（1989）において、 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系には、既知の $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ に加えて、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と構造的に類似の $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ が存在すると報告している。これらは、同じ斜方晶系で指数づけられ、 $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子は、 $a=22.13 \text{ \AA}$, $b=4.88 \text{ \AA}$, $c=8.42 \text{ \AA}$ であり、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子は、 $a=24.785 \text{ \AA}$, $b=4.886 \text{ \AA}$, $c=8.487 \text{ \AA}$ と報告している。

【0008】米国特許第5,376,303号（1994年12月27日）には、一般式が、 $\text{AO} \cdot a(\text{Al}_{1-b}\text{B}_b)_2\text{O}_3:\text{cLn}$ （そのうち、 $0.5 \leq a \leq 10.0$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 0.2$, AOは、 MgO , CaO , SrO 及

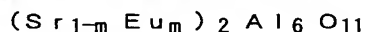
び ZnO の群から選ばれる酸化物、 Ln は Eu のほかに Pr , Nd , Dy , Tm の群から選ばれた少なくとも一種の希土類金属元素) で表される Eu^{2+} で賦活した長残光性アルカリ土類アルミン酸塩発光体の研究を報告している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した既知の発光体とは化学組成を異にし、それによって、多色性に富み、さらに化学的に安定な高輝度長残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体を提供するものである。

【0010】さらに具体的に説明すると、本発明者らは、これまでに述べた $SrO-Al_2O_3$ 系において、さらに $Sr:Al=1:3$ (モル比) からなる組成の新規化合物、 $Sr_2Al_6O_{11}$ を合成できることを知見し、本発明を完成させたものである。これは、単斜晶系として指数づけできる結晶相で、かつ $395nm$ 付近に最大発光ピークを示す青紫色発光体である。また、上記発光体に対して一種以上の希土類元素の賦活などにより、輝度ならびに発光寿命が飛躍的に向上すること、さらには組成制御により最大発光波長の制御できる発光体の創製を期待して、各種合成実験を行った。

【0011】始めに、上記単斜晶相の結晶性、更には粒子形状や大きさを改善するため、ほう酸や塩化アンモニウムなど、数種のフラックスを添加した実験を重ねた。その結果、単斜晶系の $Sr_2Al_6O_{11}$ に、 H_3BO_3 ないしは B_2O_3 を添加した反応系では、斜方晶系として指数づけできる新たな相、 $Sr_2Al_6O_{11}$ が合成されることを見出した。加えて、この相は、 $490nm$ に最大発光波長をもつ青緑色発光体であることを知見した。一方、単斜晶相である $Sr_2Al_6O_{11}$ に Eu^{2+} を賦活すると、その結晶系が斜方晶へ変化することがわかった。これは、反応系内に硼酸が存在するか否かに関わらない。また、 Eu^{2+} の添加量に依存して発光色が、 $490nm$



または、組成式が、



(但し、式中、 m 及び k は、 $0 \leq m \leq 0.1$, $0 < k \leq 0.1$ の範囲を満足する数値からなる。) で表わされる単斜晶もしくは斜方晶系に属するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とするものである。

【0015】これまでに述べたように、本発明に係るアルミン酸ストロンチウム蓄光体は、その組成や構造が作製条件に敏感ではあるが、作製条件を精密制御することにより、以下の実施例に示すような所定の輝度、長残光性、発光色を実現することが可能であることを知見した。特に、硼酸を添加する場合、1 回目の焼成は硼酸無



の化学式で表わす化合物となる。これは単斜晶系に属し、格子定数が、 $a=15.579\text{Å}$, $b=8.462\text{Å}$, $c=8.789\text{Å}$

の青緑色から $515nm$ の黄緑色へと変化することを明らかにした。

【0012】前記 Smets らの学術論文においては、 $SrO-Al_2O_3$ の反応系に、少量の B_2O_3 あるいは H_3BO_3 を添加すると、 $4SrO \cdot 7Al_2O_3$ に構造が類似の $2SrO \cdot 3Al_2O_3$ が合成されると報告している。いずれも斜方晶系に結晶化し、四面体 4 配位と八面体 6 配位の酸素酸多面体が頂点ないしは稜を共有しながら繋がる結晶構造を示すが、Kristallografiya, 25 巻、938~943 頁 (1980 年) で報告されているように、正確には異なった結晶構造である。こうした特徴は、マグネトプランバイト型結晶構造からなる $BaAl_{12}O_{19}$ などで例示されているように、基本的な副格子からなる骨格があり、組成の少しの変化によって副格子の積み重なり方が異なる。その結果、 Al_2O_3 にかわり、 Fe_2O_3 の系で公知のように、磁性が変化するように全く違った光学的性質を備えるものと予測できる。

【0013】ちなみに、本発明で単斜晶相に微量の硼酸を加えて得られた斜方晶相は、 $a=24.719\text{Å}$, $b=4.899\text{Å}$, $c=8.518\text{Å}$ の格子定数をもつことから、Smets らの技術とは異なる合成プロセスを経ることにより、新たに、化学組成は $Sr_2Al_6O_{11}$ であり、その結晶構造は、 a 軸の大きさの違い ($2\sim3\text{Å}$) によって構造の詳細が議論されているように、稜を共有して繋がる AlO_6 6 配位八面体の層の間に頂点を共有して繋がる AlO_4 4 配位四面体からなる層が積み重なる層構造であると同定された。このように、合成プロセスの制御により、結晶構造が変り、そして物性としては、発光波長、輝度ならびに長残光性の改善、耐熱性や耐水性およびその他の特性の制御が可能となることが材料設計的に予測できた。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述したところにより得られた本発明の高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、一般的に、組成式が、

(1)

(2)

しで合成し、単斜晶系からなる相を合成して、2 回目の焼成時においてフラックスとして作用する硼酸を加えると、最も高輝度と長残光性の斜方晶系からなる新たな蓄光体を得られるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、母体構成成分として、一般式が、上記式 (1) または上記式 (2) の構成を有するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むものである。ただし、上記式 (1) のうち、 $m=0$ のときは、

(1-1)

, $\beta=93.48^\circ$, $V=1156.51\text{Å}^3$ に結晶化する。さらに、この単斜晶相に、硼酸を添加して再焼成する場合、新た

に、 $a=24.719\text{ \AA}$ 、 $b=4.899\text{ \AA}$ 、 $c=8.518\text{ \AA}$ の格子定数をもつ斜方晶相が析出し、残光輝度の向上、並びに発光波長の設計制御ができる。例えば、最大発光波長は、395nm から490nmの発光体へと変化させることが可能である。

【0017】硼酸を0.1～0.5 wt%添加して焼成すると、斜方晶相と単斜晶相の割合がほぼ50%からなる混合相が得られ、1 wt%を添加して焼成すると、斜方晶相が80%以上を占めるようになる。さらに、硼酸の添加量を増やすにつれて、斜方晶の割合が増加し、3 wt%以上になると、斜方晶の $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ の単一相を得ることができるようになる。硼酸を添加することなく焼成した場合、ユウロピウムの添加量に依存して、単斜相から斜方晶への結晶系の変化が認められる。ユウロピウムの添加量 m が0.03モル以下では、単斜晶相のみが、 $0.03 \leq m \leq 0.05$ では、単斜晶相に加えて少量の斜方晶相が混在するようになり、 $m > 0.05$ では、斜方晶相の単一相となる。

【0018】発光色は、単斜晶相の場合には、最大発光波長が515nm 付近にある黄緑色となるのに対して、斜方晶相に変化するにつれ、最大発光波長が490nm 付近となる青緑色に変化する。従って、斜方晶相と単斜晶相の混合割合を任意に制御することによって、その発光色を、490nm から515nm へと自在に変化させた発光体を得ることが可能になる。

【0019】フラックスとして硼酸を用いた場合、斜方晶相からなる発光体を得られるが、硼酸と希土類元素との相対含有比、作製プロセスなどの諸要素に依存して、結晶相の結晶系と発光色が微妙に変化する。単一の斜方晶相の得られる組成範囲は、実施例などに示すように、特定の狭い範囲に限定される。斜方晶相の割合が80%を越える場合は、発光色は主として490nm を中心とする青緑色となるが、単斜晶相の割合が変化することにより、490～515nm の範囲にある発光体を設計することができる。

【0020】硼酸の添加量が、出発原料の総量に対して3 wt%以上の場合には、より安定な発光色（青緑色）が得られやすい。一方で、3 wt%未満では、単斜晶相と斜方晶相との混合相が形成し、励起後の経過時間によって発光色が徐々に変化する状況が実現する。例えば、励起直後の発光色は、513nm 付近の黄緑色であるが、約30秒を経過すると、490nm 付近の青緑色で発光するなどである。ともあれ、出発原料に対して0.1 wt%の硼酸を添加するのみで、結晶相を一部単斜晶系から斜方晶系へと変化させることができ、異なった発光色を得ることができる。本発明を完成させるために行った実験結果によれば、反応系における硼酸の有無は、生成する結晶の結晶構造（結晶の対称性の違いとして表現）に対して極めて敏感であることがわかった。

【0021】高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム

蓄光体に賦活される Eu^{2+} の濃度を決定している前記 m の値は、 $0 < m \leq 0.1$ 、好ましくは $0.001 < m \leq 0.06$ の範囲にあるのが適しており、 0.0001 未満では発光中心となるイオン量が少なくて目的の発光輝度が得られない欠点がある。また、 0.1 を超える大きな m 値では、発光中心イオン間の相互作用に伴う「濃度消光」が起こるとともに、目的以外の化合物ができたり、原料の酸化物が残存するため、得られた蓄光体の輝度が著しく低下する。発光中心となる Eu^{2+} の量は、蓄光体の輝度以外に、結晶形態や発光色にも影響を与える。特に、 Eu と硼酸、または $(\text{Eu} + \text{Dy})$ と硼酸の相対含有率及び含有量の変化は、微妙に結晶形態と発光色に影響する。

【0022】共賦活剤の添加量は、 $0.0001 \leq k \leq 0.1$ 、好ましくは $0.001 \leq k \leq 0.05$ の範囲が適している。特に、複数の希土類元素を共用すると、高輝度長残光性の効果が大きくなる。

【0023】青緑色発光体を得るための焼成反応に用いたフラックスとして、最も好ましいのは硼酸である。しかし、硼酸を加えた場合、最大発光波長が490nm 付近に固定されてしまうので、他の発光色をもった発光体を得るには、硼酸を用いるのを避ける方が好ましい。前に述べたように、硼酸の有無によって、得られるアルミン酸ストロンチウムの結晶構造が異なってしまう。硼酸を加えて得られた斜方晶系の相は、同じ化学組成であっても、単斜晶相とは異なった歪んだ構造と考えられる。硼酸を過剰（例えば、18 wt%以上）に用いると、一部ガラス相が生成し、発光輝度や残光性が顕著に損なわれる。適量の硼酸（3～8 wt%程度）によって発光輝度や残光性を向上させることができる。

【0024】本発明の高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、電子線、プラズマ、200～450nm の範囲の紫外線又は可視光、あるいはそれらの複数による励起後に、当該蓄光体を室温もしくは室温以上に加熱昇温するときに、熱ルミネッセンス（蛍光）を示すものである。

【0025】本発明において得られる蓄光体は、その特徴として、 $\text{Sr}/\text{Al} = 1/3$ （モル比）の化学組成からなる単斜晶系と斜方晶系とで指数付けられた結晶相であり、プロセス条件の最適化によって高輝度長残光性を示すものである。

【0026】本発明に係る高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、次のようにして合成することができる。まず、蓄光体の主原料は、一般的に、 Sr 元素を含む化合物、 Al 元素を含む化合物、賦活剤の Eu 元素を含む化合物及び Dy 元素を含む化合物、すなわち、これらの元素を含む酸化物ないしはその焼成により容易に酸化物となり得る炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、塩化物などの塩の形で供給される。そして、前記組成式(1)または(2)の組成範囲となるように正確に秤量し、湿式もしくは乾式で十分混合したものを原料粉

末とする。

【0027】次いで、この混合粉末を 1000 kg/cm²までの圧力で加圧成型したものを、アルミ坩堝などの耐熱反応容器に配置し、水素含有不活性ガスの還元雰囲気中で 1000～1500℃、2～10時間の条件にて 1 回以上焼成する。また、焼成を 2 回以上反復して行う際には、1 回目の焼成は空気中でも良いが、最終焼成工程においては必ず還元雰囲気中で行う必要がある。硼酸を添加する場合には、予め硼酸無しで得られた単斜晶系生成物を細かく粉砕し、その後に、適量の硼酸を混合して再焼成する。これらにより、所期の蓄光体を粉末状生成物として得る。

【0028】得られた蓄光体については、例えば、これをボールミルなどで 30 μm 以下に粉砕し、これをエステルモノマーと共に、蓄光体とエステルモノマーとが重量比で 1 : 2 に相当するよう均一混合し、次いで、これに開始剤を加え、シート状に成形して重合を行うことができる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、更に詳しくこの発明について説明する。

【実施例 1】 単斜晶系 Sr₂Al₆O₁₁

【表 1】

		組成式	SrCO ₃	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
実施例 1		Sr ₂ Al ₆ O ₁₁	9.842	10.196		
実施例 3-1	m=0.005	(Sr _{0.995} Eu _{0.005}) ₂ Al ₆ O ₁₁	9.793	10.196	0.058	
実施例 3-2	m=0.01	(Sr _{0.99} Eu _{0.01}) ₂ Al ₆ O ₁₁	9.744	10.196	0.116	
実施例 3-3	m=0.025	(Sr _{0.975} Eu _{0.025}) ₂ Al ₆ O ₁₁	9.596	10.196	0.293	
実施例 3-4	m=0.05	(Sr _{0.95} Eu _{0.05}) ₂ Al ₆ O ₁₁	9.35	10.196	0.586	
実施例 4	H ₃ BO ₃ 5wt%	(Sr _{0.987} Eu _{0.05} Dy _{0.06}) ₂ Al ₆ O ₁₁	9.714	10.196	0.586	0.099
比較例 1	H ₃ BO ₃ 5wt%	Sr _{0.995} Eu _{0.005} Al ₂ O ₄	9.793	6.797	0.058	
比較例 2	H ₃ BO ₃ 5wt%	Sr _{0.987} Eu _{0.05} Dy _{0.06} Al ₂ O ₄	9.714	6.797	0.058	0.099

【0030】原料粉末である SrCO₃、Al₂O₃ を、表 1 の実施例 1 の項に示す所定比に秤量し、適量の蒸留水を加えてボールミルにて 20 時間湿式混合した。100℃で乾燥した混合粉末を、金型成型器に充填し、1000 kg/cm² の荷重で、直径 40mm φ の円板状に成型した。次いで、これをアルミナ坩堝に配置し、電気炉を用いて 3 % 水素含有アルゴンガス気流中、1400℃で 2 時間焼成した。炉内徐冷により回収された試料は、アルミナ乳鉢で細かく粉砕し、再び上記金型成型器により、1000kg/cm² の荷重で成型した後、一回目と同条件にて再焼成を施した。

【0031】得られた焼結体は、アルミナ乳鉢および乳鉢を用いて粉砕し、粉末 X 線回折に供した。粉末 X 線回折図形により、化学組成 Sr₂Al₆O₁₁ は単斜晶系に帰属する単一相として指数付けが可能であった。計算により求めた格子定数は、a=25.386 Å、b=5.193 Å、c=8.789 Å、β=93.48° となる。また、V=1156.51 Å³ と求まった。図 1 の (a) として、試料の励起スペクトルを示す。また、246nm の紫外線により励起した試料の発光

スペクトルを図 1 の (b) に示す。図より、最大発光強度を与えるピークは、395nm 付近に位置することがわかった。

【0032】【実施例 2】 斜方晶系 Sr₂Al₆O₁₁ 実施例 1 により合成された単斜晶相 Sr₂Al₆O₁₁ を細かく粉砕し、結晶成長を期待して、フラックスとして硼酸を 3 wt % 添加した後、3 % 水素含有アルゴンガス中、1400℃で 2 時間焼成を行った。図 2 に、得られた試料の CuKα 線による粉末 X 線回折図形を示す。これは斜方晶系として指数付けが可能で、格子定数は、a=24.719 Å、b=4.899 Å、c=8.518 Å となった。また、単位胞体積 V=1031.516 Å³ と求まった。

【0033】先に示した Smets らの学術論文において、SrO-Al₂O₃ 系に少量の B₂O₃ あるいは H₃BO₃ を添加すると、4SrO・7Al₂O₃ に構造が類似する 2SrO・3Al₂O₃ が合成されることが報告されている。これらはいずれも斜方晶系で、格子定数及び単位胞体積は、2SrO・3Al₂O₃ の場合、a=22.13 Å、b=4.884 Å、c=8.42 Å、V=910.06 Å³ であ

り、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で、 $a=24.785\text{Å}$, $b=4.886\text{Å}$, $c=8.487\text{Å}$, $V=1027.77\text{Å}^3$ となっている。したがって、本発明の実施例に関する実験で得られた化学組成 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ のデータは、上記論文のものと、特に a 軸の長さが異なることから判断して、稜を共有して繋がる AlO_6 6 配位八面体層と頂点を共有して繋がる AlO_4 4 配位四面体層の数が異なった結晶構造からなるものであることが推測できる。

【0034】また、少量の硼酸を添加することにより得られた発光体の励起波長や発光波長の最大強度位置は、論文に報告されたものと異なり、長波長側にシフトする傾向にあった。ちなみに、励起波長は 246nm と 305nm に、発光波長は 395nm と 490nm にピークが認められる。図 3 に、得られた試料の励起および発光スペクトルを示す。

【0035】【実施例 3】前記実施例 1 と同様の方法により、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ に関して、表 1 の実施例 3-1 ~ 実施例 3-4 に示される、 $m=0.005$ 、 0.01 、 0.025 、 0.05 の値で秤量した混合試料を用い、それらの試料の作製を行った。また、比較例 1 として、後述するように硼酸を $5\text{wt}\%$ 添加した場合について $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ の合成を行った。

【0036】得られた試料の粉末 X 線回折の結果より、 m の値に関し、 $0.005 \sim 0.025$ においては、単斜晶系に帰属する $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ が得られるのに対し、 $m=0.05$ では、単斜晶系のほか、斜方晶系からなる $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ の混合物が得られた。一方、比較例 1 においては、硼酸を $5\text{wt}\%$ 添加したことにより $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ において、斜方晶系からなる単一相の得られることが確認できた。

【0037】図 4 及び図 5 の各 (a) に、それぞれ硼酸の添加の有無により合成された $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ の励起スペクトルを、同図の各 (b) に 260nm の紫外線により励起された発光スペクトルを示す。硼酸を添加しないものでは、最大発光波長が 513nm 付近にある黄緑発光色蛍光体となり、一方、硼酸を添加したものでは、最大発光波長が 488nm 付近にある青緑発光色蛍光体となる。こうした最大発光波長の違いは、新規物質の結晶系の違いに基づくものである。

【0038】【実施例 4】表 1 の実施例 4 の項に示す通り、硼酸を $5\text{wt}\%$ 添加し、化学組成式が $(\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ である蓄光体を前記実施例 2 と同様の方法により合成した。得られた試料は斜方晶系に帰属する蓄光体であり、 487nm 付近に最大

発光強度を有することを確認した。比較例 2 の $\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008}\text{Al}_2\text{O}_4$ の化学組成をもつ蓄光体の発光強度に比べ、本発明で得られた蓄光体では、3 時間経過後の輝度も高く、約 2 倍の強度となった。

【0039】【比較例 1】実施例 3-1 と比較するために、表 1 の比較例 1 の項に示すように、 $5\text{wt}\%$ の硼酸を混合し、実施例 2 と同様の焼成条件により $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ を合成した。得られた試料の励起及び発光スペクトルの結果は、実施例 3 の項で説明している。

【0040】【比較例 2】比較例 2 として、表 1 の比較例 2 の項に示すように、硼酸を $5\text{wt}\%$ 添加した $\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008}\text{Al}_2\text{O}_4$ の蓄光体を、実施例 2 と同様の焼成条件により合成した。励起及び発光スペクトルの測定結果から、この試料は、 360nm の紫外線励起により 520nm 付近に最大発光強度を与える黄緑色発光体となることがわかった。

【0041】

【発明の効果】以上に詳述したところから明らかなように、本発明の高輝度アルミニウムストロンチウム蓄光体によれば、製造プロセスにおいて硼酸あるいはユウロピウムなどの希土類元素の添加量を制御することにより、多色性に富むと共に、発光輝度や残光特性（残光輝度と残光時間）を飛躍的に改善できる蓄光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】(a) は、本発明の実施例 1 の発光体の励起スペクトル（モニター： 395nm ）を示し、(b) は、同実施例の発光体の発光スペクトル（モニター： 246nm ）を示すグラフである。

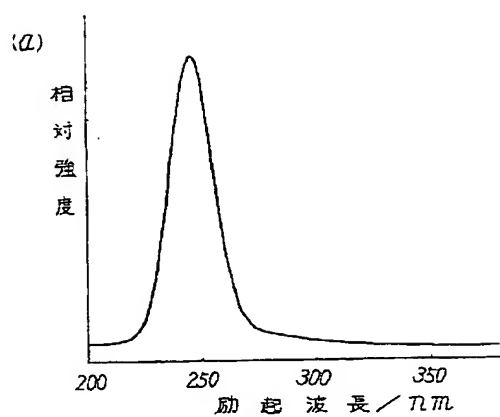
【図 2】本発明の実施例 2 の発光体の粉末 X 線回折図形を示す線図である。

【図 3】(a) は、本発明の実施例 2 の発光体の励起スペクトル（モニター： 490nm ）を示し、(b) は同実施例の発光体の発光スペクトル（モニター： 246nm ）を示すグラフである。

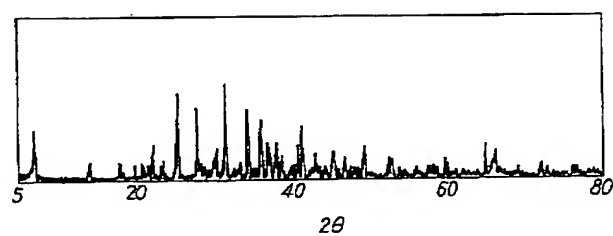
【図 4】(a) は、本発明の実施例 3 の発光体（ $m=0.005$ ）の励起スペクトル（モニター： 513nm ）を示し、(b) は、同実施例の発光体（ $m=0.005$ ）の発光スペクトル（モニター： 260nm ）を示すグラフである。

【図 5】(a) 比較例 1 の発光体の励起スペクトル（モニター： 488nm ）を示し、(b) は、同発光体の発光スペクトル（モニター： 260nm ）を示すグラフである。

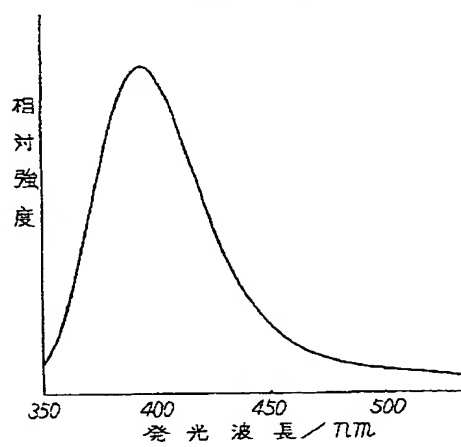
【図 1】



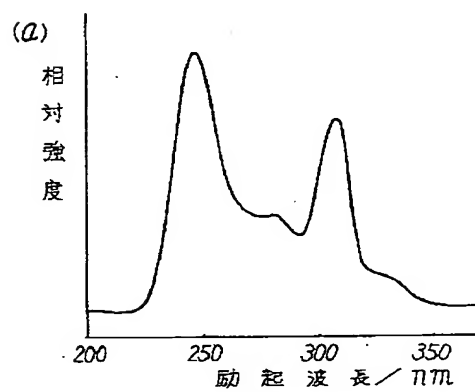
【図 2】



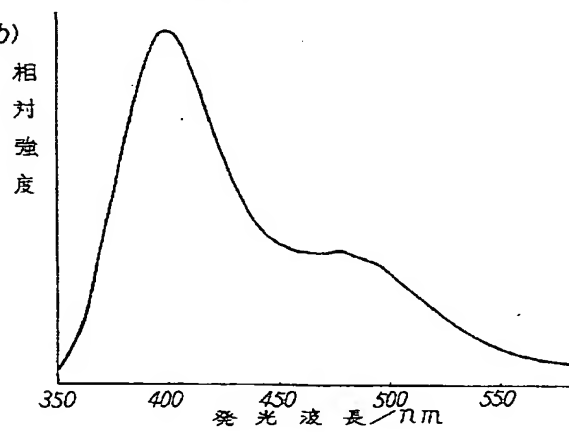
(b)



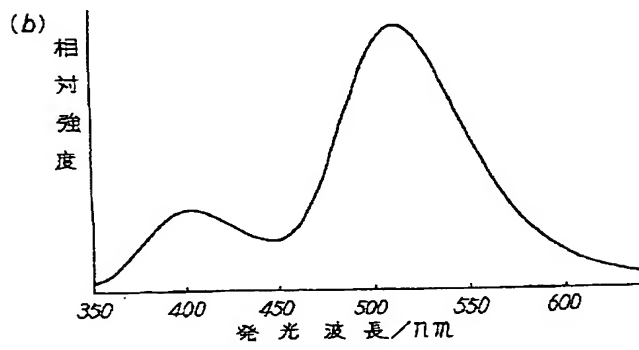
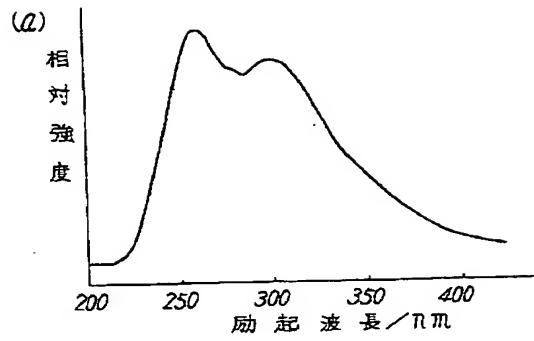
【図 3】



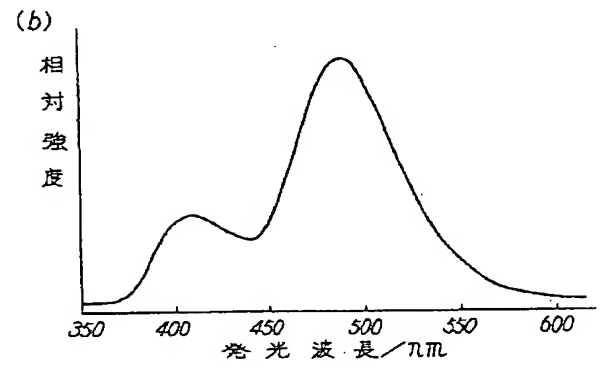
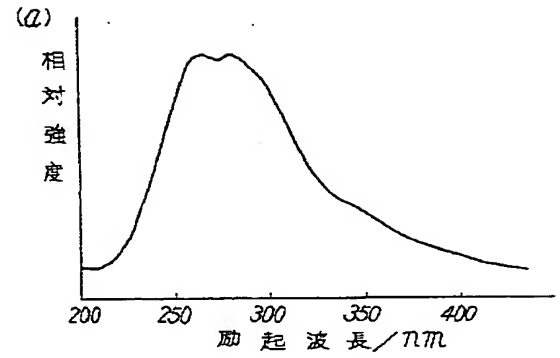
(b)



【図 4】



【図 5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.